Zwilżalność i reaktywność ciekłego gadolinu w kontakcie z tlenkami Y_2O_3, ZrO_2 i TiO_2

Wettability and reactivity of liquid gadolinium in contact with Y_2O_3, ZrO_2 and TiO_2 oxides

Patrycja Turalska

Streszczenie

Rozwój technologii materiałów metalicznych, a zwłaszcza stopów złożonych ze składników o wysokiej reaktywności nierozerwalnie łączy się z poszukiwaniem nowych, ogniotrwałych materiałów ceramicznych umożliwiających prowadzenie procesów ich topienia oraz odlewania. Zapotrzebowanie na nowej generacji materiały ogniotrwałe odporne na agresywne działanie ciekłych stopów występuje także w szerokim zakresie wysokotemperaturowych badań wyznaczania termofizycznych właściwości materiałów, których znajomość jest niezbędna również z

punktu widzenia praktycznych aspektów modelowania i symulacji komputerowej wielu procesów ciekło-fazowych. Przykład stanowią szeroko stosowane badania kalorymetryczne, dylatometryczne oraz termograwimetryczne. Cechą charakterystyczną tych badań jest stosunkowo długi czas kontaktu ciekłego metalu z materiałem pojemnika. Dlatego też niska stabilność chemiczna dostępnych materiałów ogniotrwałych stanowi przyczynę, która uniemożliwia wiarygodne wyznaczenie wielu istotnych dla praktyki charakterystyk materiałowych.
W dostępnej literaturze brak jest informacji na temat materiałów, które mogłyby być stosowane do topienia i badań termofizycznych właściwości gadolinu, a dla materiałów ogniotrwałych stosowanych do topienia i charakterystyki stopów zawierających gadolin, dane te są rozbieżne.
Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zatem przeprowadzenie systematycznych badań podstawowych wysokotemperaturowego oddziaływania ciekłego gadolinu z ceramikami tlenkowymi (TiO_2, ZrO_2, Y_2O_3) oraz analiza uzyskanych wyników i wyjaśnienie mechanizmów oddziaływania w układach ciekły Gd/tlenek pod kątem praktycznych aspektów doboru materiałów ogniotrwałych dla zastosowań w procesach ciekło-fazowych z udziałem ciekłego gadolinu.

Realizacja tego celu była możliwa poprzez wykonanie wysokotemperaturowych badań zwilżalności podłoży tlenkowych ciekłym gadolinem oraz przeprowadzenie szczegółowej analizy strukturalnej wytworzonych par materiałów Gd/tlenek pod kątem:
a) zjawiska zwilżania i infiltracji ciekłego metalu w głąb podłoży;
b) stabilności wyselekcjonowanych do badań ceramik w kontakcie z ciekłym Gd;
c) powstawania nowych faz i roztworów stałych na granicy rozdziału kropla/podłoże.
W oparciu o uzyskane wyniki badań materiałowych w połączeniu z przeprowadzoną analizą termodynamiczną sformułowano następujące wnioski:

1) Zarówno zwilżalność jak i reaktywność podłoży tlenkowych w kontakcie z ciekłym gadolinem wzrasta wraz ze wzrostem rozpuszczalności tlenków w ciekłym gadolinie w następującej kolejności: TiO_2 -> ZrO_2 -> Y_2O_3.
2) Badane układy Gd/tlenek wykazują powstawanie pozornie podobnej dwufazowej struktury strefy granicy rozdziału, pomimo że mechanizmy oddziaływania wysokotemperaturowego w tych układach są odmienne, w tym:
- w układzie Gd/Y_2O_3 ma miejsce zwilżalność reaktywna na skutek znacznego rozpuszczania podłoża ceramicznego w ciekłym metalu (dissolutive wetting), co skutkuje powstawaniem w podłożu głębokiego krateru, a w kropli od strony podłoża - obszaru o wysokim stopniu niejednorodności chemicznej, pozornie wyglądającego na dwufazową warstwę o ukierunkowanej strukturze;
- w układzie Gd/ZrO_2 zwilżalność ma charakter reaktywny na skutek powstawania zwilżalnego i wykraczającego poza obrys kropli produktu reakcji (reactive wetting through reaction product mode), a pozornie dwuwarstwowa struktura strefy utworzonej pomiędzy Gd i podłożem YSZ stanowi tylko jedną fazę $Gd_2Zr_2O_7$, przy czym od strony podłoża - powstałą na skutek bezpośredniej reakcji Gd z ZrO_2, a od strony kropli - powstałą z ciekłej kropli roztworu Gd(Zr,O) podczas procesu chłodzenia;
- w układzie Gd/TiO_2 dwie ciągłe warstwy na granicy rozdziału (Gd_2TiO_5 - od strony kropli oraz $Gd_2Ti_2O_7$ - od strony podłoża) odpowiadają różnym fazom, powstałym na skutek reakcji chemicznych.
3) Zwilżalność reaktywna na skutek rozpuszczania podłoża ceramicznego w ciekłym metalu może stanowić wiodący mechanizm oddziaływania nie tylko w kontakcie ze związkami o charakterze metalicznym (borki, węgliki i azotki metali), ale również w układach metal-tlenek, co udowodniono na przykładzie układu Gd/Y_2O_3.
4) Obecność warstwy $Gd_2Zr_2O_7$ na granicy kontaktu Gd/YSZ wpływa na kinetykę wysokotemperaturowego oddziaływania pomiędzy ciekłym metalem, a materiałem ogniotrwałym. Jej występowanie umożliwia prowadzenie badań właściwości stopów zawierających Gd metodami

wymagającymi bezpośredniego kontaktu metalu (Gd i jego stopy) z ceramiką YSZ bez znacznego zanieczyszczenia stopu składnikami materiału ceramicznego.
5) Tworzenie się dwóch faz Gd_2TiO_5 oraz $Gd_2Ti_2O_7$ w niezwilżalnym układzie Gd/TiO_2 ($\theta=100°$) dowodzi o jego reaktywności, a jednocześnie potwierdza tezę, że sama reakcja chemiczna oraz powstawanie na granicy rozdziału ciągłej i wykraczającej poza obrys kropli warstwy produktu reakcji nie są wystarczającymi warunkami do uzyskania zwilżalności w układzie. W tym przypadku decydującą rolę odgrywa niezwilżalna przez ciekły gadolin warstwa (Gd_2TiO_5) powstająca od strony kropli.
6) Brak zwilżania w układzie Gd/TiO_2 w połączeniu z powstawaniem dwóch warstw produktów reakcji na granicy kontaktu tych materiałów, stanowiących naturalną barierę przed dalszym oddziaływaniem pomiędzy nimi, umożliwiają wykorzystanie tygli na bazie tlenku tytanu do topienia i badań gadolinu i jego stopów.

Abstract

A progress in technology of metallic materials, especially those containing highly reactive components, requires a careful selection of proper refractories for their melting and casting processing. Furthermore, there is a strong need for having suitable refractories for high temperature liquid state measurements of thermophysical

properties of chemically aggressive materials. The most common experimental liquid-assisted techniques are calorimetry, dilatometry or thermogravimetry. A specific feature of these methods is a relatively long-term contact of a liquid material with container. What should be noted, experimentally established knowledge on materials behavior is crucial for the sake of conducting reliable computer modelling and simulations of various liquid-assisted processes. However, a low chemical stability of widely available refractories, very often makes it hard to correctly determine practically important materials characteristics.

In the current literature, there is a lack of reported data (or existed data are strongly contradicted) on selection of ceramic materials that are suitable for melting and examining of molten gadolinium.

Thus, the main goal of this PhD thesis was to systematically examine the high temperature interaction between molten Gd and oxide ceramics (TiO_2, ZrO_2, Y_2O_3), in order to elucidate involved reaction mechanisms and to give practical recommendations for a selection of refractories needed for a liquid-assisted processing of Gd.

To accomplish thesis goals, a series of high temperature wettability tests of Gd/oxides couples were performed, and then as-received couples were subjected to a detailed structural characterization, in order to analyze:

a) wetting and infiltration phenomena;

b) a stability of selected refractories in contact with molten Gd;

c) a formation of new phases and solid solutions at the drop/substrate interface.

Based on the received results of the materials characterization combined with performed thermodynamic assessment, the following conclusions, were drawn:

1) Both wettability and reactivity in Gd/oxide systems increase with rising the solubility of oxides in molten Gd, in the following order: TiO_2 -> ZrO_2 -> Y_2O_3.

2) Although the involved reactivity mechanisms in various couples are different, each examined Gd/oxide system is characterized by a

presence of apparently similar dual phase structure of the interface zone. A domination of the following interaction mechanisms was recognized and documented:

a) In the Gd/Y_2O_3 system a reactive wetting assisted by substantial dissolution of oxide in molten Gd (so called dissolutive wetting), takes place. This phenomena results in the formation of deep crater in the substrate, while on the substrate side of drop - a chemically inhomogeneous area having an apparent appearance of dual phase, directionally ordered layer.

b) In the Gd/ZrO_2 system the wettability is reactive in nature, due to the formation of wettable interfacial product exceeding the contour of Gd drop (i.e. a reactive wetting through reaction product mode). The apparently dual phase interfacial layer, in fact is made only of $Gd_2Zr_2O_7$ phase that is formed in different modes: on the substrate side - due to a direct reaction between Gd and ZrO_2, while on the drop side - as an effect of reprecipitation from liquid during cooling.

c) In the Gd/TiO_2 system two continuous interfacial layers corresponds to different reactively formed phases: Gd_2TiO_5 on the drop side and $Gd_2Ti_2O_7$ on the substrate side.

3) The dissolutive wetting might be a dominating mechanism of interaction not only in metal/(metallic-like compound) systems (e.g. metal/borides, metal/carbides or metal/nitrides), but also in metal/oxide couples, what was proven based on the example of Gd/Y_2O_3 system.

4) A presence of $Gd_2Zr_2O_7$ layer at the Gd/YSZ interface affects the kinetics of high temperature interaction between the molten metal and a refractory. The formation of this layer makes it possible to directly examine thermophysical properties of Gd-containg alloys, without introducing adverse contaminants.

5) The formation of Gd_2TiO_5 and $Gd_2Ti_2O_7$ phases in non-wettable Gd/TiO_2 system ($\theta=100°$) proofs its reactivity, and at the same time confirms that the chemical reaction itself (and the resulting interfacial product layer) is not a sufficient condition for receiving a good wetting. In the examined case, the key role is played by a non-wettable Gd_2TiO_5 layer formed on the drop side.

6) A lack of wettability in the Gd/TiO2 system combined with the formation of two layers of interfacial products, acting as a natural barrier for further interaction, allows using titania crucibles for melting and examining of gadolinium and gadolinium alloys.

Recenzja - Prof. A.Olszówka-Myalska

Recenzja - Prof. W. Przetakiewicz